

文章编号:1674-2869(2018)01-0061-05

腈纶增强吸水膨胀丁腈橡胶的制备及其性能研究

范志玮, 杨 隼*, 徐恩松, 潘小杰, 王 芬

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘 要:采用腈纶作为增强填料,与丁腈橡胶、吸水树脂通过共混制备改性吸水膨胀丁腈橡胶复合材料。研究了腈纶、吸水树脂用量对吸水膨胀丁腈橡胶吸水性能与力学性能的影响,并用扫描电子显微镜表征了纤维在橡胶中的分散状况。结果表明,腈纶在吸水膨胀丁腈橡胶中分散均匀,且当腈纶用量为10份、吸水树脂用量为60份时,吸水膨胀丁腈橡胶综合性能达到最佳。此时,应力方向上拉伸强度与断裂伸长率分别可达6.37 MPa和943.08%,垂直方向上拉伸强度与断裂伸长率分别为5.86 MPa和715.29%,邵氏硬度提高至74 HA。吸水膨胀丁腈橡胶吸水达到平衡的时间由21 d缩短至9 d,此时吸水率可达570.34%,质量损失率为4.85%。

关键词:腈纶; 吸水膨胀丁腈橡胶; 吸水性能; 力学性能

中图分类号:TQ333.7 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.01.011

Preparation and Properties of Water Swellable Nitrile Butadiene Rubber Composites Reinforced by Polyacrylonitrile Fibers

FAN Zhiwei, YANG Jun*, XU Ensong, PAN Xiaojie, WANG Fen

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The modified water swellable nitrile butadiene rubber (WSNBR) composites were prepared by a blending technique using nitrile butadiene rubber and water absorbent resin as precursors and polyacrylonitrile fibers as a reinforcing agent. The influences of the amount of polyacrylonitrile fibers and water absorbent resin on the water absorption and mechanical properties of WSNBR were investigated. And the distribution of the fiber in the WSNBR was characterized by scanning electron microcopy. The results showed that the polyacrylonitrile fibers were dispersed uniformly in the WSNBR, and the modified WSNBR achieved the best performance with the addition of 10 phr polyacrylonitrile fibers and 60 phr water absorbent resin. The tensile strength and elongation at break in the stress direction were 6.37 MPa and 943.1%, respectively, and 5.86 MPa and 715.3% respectively in the vertical direction. The Shore hardness increased to 74 HA and the equilibrium time of water absorption was shortened from 21 d to 9 d. The water absorption rate was 570.3% (by mass) and the mass-loss rate was 4.85%.

Keywords: polyacrylonitrile fibers; water swellable nitrile butadiene rubber; water absorption; mechanical properties

吸水膨胀橡胶(water swellable rubber, WSR)自20世纪70年代发明以来,以其弹性止水、以水止水的特性,广泛应用于各种工程变形缝、施工

缝、水下仪器的密封防水^[1-6]。随着工业迅速发展,对吸水膨胀橡胶制品性能的要求也越来越高,应具备一定的力学性能、快速高倍率吸水、吸水后质

收稿日期:2017-05-03

基金项目:武汉工程大学第七届研究生教育创新基金资助项目(CX 2016010)

作者简介:范志玮,硕士研究生。E-mail:598645893@qq.com

*通讯作者:杨 隼,博士,教授。E-mail:yang6362@wit.edu.cn

引文格式:范志玮,杨隼,徐恩松,等.腈纶增强吸水膨胀丁腈橡胶的制备及其性能研究[J].武汉工程大学学报,2018,40(1):61-65.

量损失率低等特性。使用填料是提高 WSR 性能较简便的方法之一^[7]。目前常用的 WSR 填料是白炭黑。Choi 等^[8]研究了白炭黑含量对白炭黑填充的丁腈橡胶复合材料的水膨胀行为的影响。研究表明,由于在二氧化硅表面存在许多硅烷醇基团,不仅可以改善 WSR 的机械性能,而且可以改善 WSR 的吸水性能。但王国杰等^[9]研究发现,白炭黑用量越大,吸水树脂的损失率也越大,这可能是因为白炭黑的存在,形成了一种吸水通道,吸水树脂可从这种通道中渗出。目前,虽然纤维橡胶复合材料的研究较为广泛,但有关纤维作为填料增强吸水膨胀橡胶的报道较少。本文以腈纶作为增强材料,通过机械共混法制备了短纤维增强型吸水膨胀丁腈橡胶(water swellable nitrile butadiene rubber, WSNBR)复合材料,考察了腈纶、吸水树脂用量对复合材料吸水性能与力学性能的影响,并通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察纤维在橡胶基体中的分散状态及复合材料断面微观形貌。

1 实验部分

1.1 原料

丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber, NBR):牌号为 N41,中国石油化工股份有限公司兰州分公司;腈纶(3 mm):市售,江苏常州市天怡工程纤维有限公司;吸水树脂:市售,广州博峰化工科技有限公司;其他橡胶加工原料均为中南橡胶集团有限公司提供。

1.2 吸水膨胀丁腈橡胶的制备

基本配方(质量份)为 NBR:100,氧化锌:5,硬脂酸:1.5,防老剂 4010NA:1.5,促进剂 CZ:1.5,促进剂 DM:1.5,硫黄:1.5,炭黑:20,白炭黑:20,腈纶变量,吸水树脂变量。

将 NBR 置于上海拓林橡胶机械厂生产的 SK160B 型双滚筒开炼机上,塑炼包辊后,分别按顺序添加氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010NA、促进剂 CZ、促进剂 DM、腈纶、吸水树脂、白炭黑、炭黑、硫黄,混炼均匀后下片。胶料薄通后将开炼机辊距逐渐调大,让胶料反复数次通过滚筒使纤维沿胶料压延方向取向,完毕后将胶料室温下静置 8 h~12 h 后用浙江湖州东方机械有限公司生产的 XLB-D350-350 型压力成型机进行硫化,硫化温度为 160 ℃,硫化时间为 15 min,硫化压力为 15 MPa。

1.3 力学性能测试

将硫化胶用江都市天源试验机械有限公司生

产的 TY-4025 冲片机进行裁片,裁成哑铃型样条用高铁检测仪器有限公司生产的 TCS-2000 电子拉力试验机,按照 GB/T528—2009 测试 WSNBR 的拉伸强度、断裂伸长率,拉伸速率为 500 mm/min。每组试样测试 3 次,取平均值。

1.4 吸水性能测试

将哑铃型样条的剩余料裁剪成一定形状的试样,称其质量 m_1 。将其浸没在装有大量一定温度蒸馏水的烧杯中,每隔一段时间,取出试样并用滤纸迅速吸去其表面水,记录试样质量直至试样吸水达到饱和,称其质量为 m_2 。将吸水饱和的试样置于 50 ℃ 的恒温真空干燥箱中干燥至恒重,记录其质量为 m_3 。WSNBR 的吸水率 S_m 与质量损失率 L_m 按以下公式计算:

$$S_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

$$L_m = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 为试样吸水前质量, g; m_2 为试样吸水达到饱和后质量, g; m_3 为试样吸水饱和后烘干至恒重的质量, g。

1.5 扫描电子显微镜分析

将 WSNBR 试样脆断喷金后用日本 JEOL 公司生产的 HitachiS-530 型 SEM 观察其断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同腈纶用量的影响

选用腈纶长度为 3 mm,可以类似无机颗粒填料直接通过开炼机与橡胶混炼均匀,以达到补强目的^[10]。根据前期未加入腈纶时吸水树脂对 WSNBR 性能影响的研究,本实验考虑在吸水树脂加入 60 份的条件下,腈纶用量对 WSNBR 力学性能的影响如表 1 所示。

表 1 腈纶用量对 WSNBR 力学性能的影响
Tab. 1 Effect of polyacrylonitrile fibers content on mechanical properties of WSNBR

腈纶用量 / 份	应力方向		垂直方向		邵氏硬度 / HA
	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	
0	4.87	1 047	4.87	1 047	69
5	5.63	945.1	4.99	784.2	71
10	6.37	943.1	5.86	715.3	74
15	5.66	828.2	5.16	533.8	75
20	5.29	638.4	4.78	412.7	78

纤维的取向导致 WSNBR 在应力方向(沿与压延方向平行取向)和垂直方向(沿与压延方向垂直的方向取向)上力学性能产生差异^[11]。从表 1 可以看出,WSNBR 应力方向的拉伸强度大于垂直方向的拉伸强度。这是由于沿着应力方向拉伸可以减轻应力集中,对缺陷敏感度不大,而垂直方向虽然纤维与橡胶界面有一定黏结作用,但纤维不能较好地承载应力,缺陷易沿纤维表面扩展成裂口导致拉伸强度减小。在一定范围内,WSNBR 拉伸强度随着纤维用量的增加呈现先增大后减小的趋势,这是因为纤维用量过多,难以在橡胶中分散均

匀,使得 WSNBR 拉伸强度下降。从表 1 也可以看出,WSNBR 的断裂伸长率随着纤维含量增加而减小,并且在垂直方向减小的程度比应力方向更大。由于橡胶与纤维对应力产生的应变不同,导致界面产生缺陷,断裂伸长率下降。而垂直方向上这种现象更为明显。WSNBR 的邵氏硬度随着纤维含量的增加而增大,这是因为纤维作为增强材料加入 WSNBR 中,会使橡胶弹性减弱,从而硬度增大。

在吸水树脂加入 60 份的条件下,不同腈纶用量对 WSNBR 吸水率和质量损失率的影响如图 1 所示。

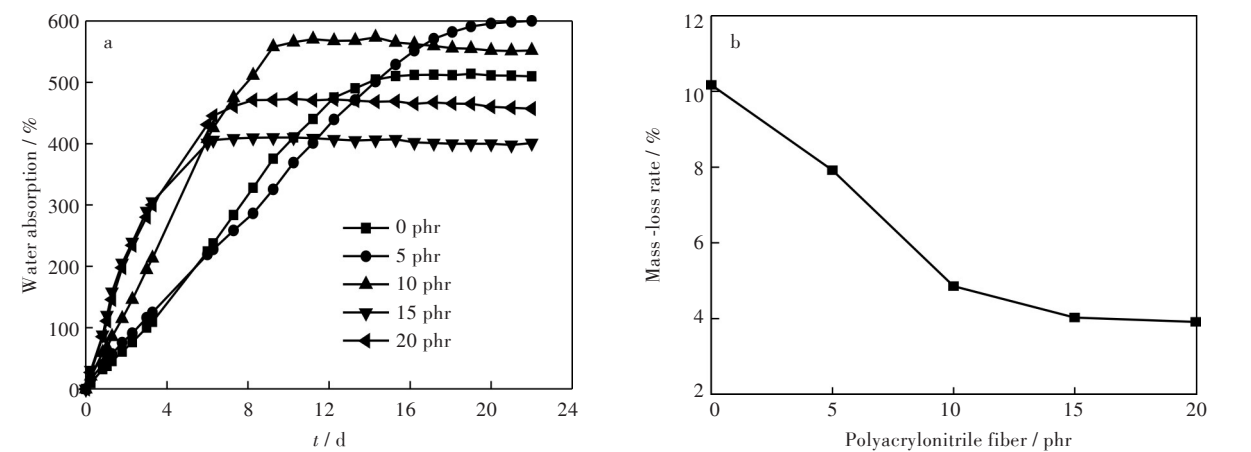


图1 腈纶用量对 WSNBR(a)吸水率和(b)质量损失率的影响

Fig. 1 Effects of polyacrylonitrile fiber content on (a) water absorption and (b) mass-loss rate of WSNBR

从图 1(a)可以看出,随着腈纶用量的增加,WSNBR 达到吸水平衡时间逐渐缩短,初始吸水速率加快,但同时 WSNBR 的吸水膨胀率有所下降。这是因为加入腈纶后,可以在橡胶中起到吸水通道的作用,从而提高 WSNBR 吸水速率。但加入纤维后,纤维与橡胶之间产生界面黏结,会抑制橡胶膨胀,使其达到吸水平衡时间减少,吸水膨胀率随之降低,但影响不大。当纤维加入量为 10 份时,WSNBR 吸水膨胀率受到的影响最小。

从图 1(b)可以看出,WSNBR 质量损失率随着纤维加入量增加呈先减小后增大的趋势。当纤维用量为 10 份时,质量损失率为 4.85%。这是因为

纤维对吸水树脂在橡胶基体分散起促进作用,即对吸水树脂可起到一定的增容作用,减少吸水树脂的析出。但过多的纤维加入,纤维同样易在橡胶内聚集,增容效果降低,质量损失率相应增大。

2.2 不同吸水树脂用量的影响

吸水树脂不具有补强作用,吸水树脂的加入会导致橡胶机械性能下降,因此需平衡橡胶的力学性能与吸水性能,使得到的 WSNBR 具有较好吸水性能的同时具有一定的机械强度。在腈纶加入 10 份的条件下,不同吸水树脂用量对 WSNBR 力学性能的影响如表 2 所示。

表2 吸水树脂用量对 WSNBR 力学性能的影响

Tab. 2 Effect of water-absorbent resin content on mechanical properties of WSNBR

吸水树脂用量 / phr	应力方向		垂直方向		邵氏硬度 / HA
	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	
40	8.78	1 056.40	7.81	853.78	66
50	7.44	981.84	7.29	803.43	71
60	6.37	943.08	5.86	715.29	74
70	5.48	822.50	5.06	607.48	76
80	4.80	763.48	4.30	494.41	79

从表2可以看出,WSNBR的拉伸强度、断裂伸长率随着吸水树脂用量的增加而降低。这是由于吸水树脂在橡胶中易发生团聚,进而出现应力集中产生缺陷,导致其拉伸强度、断裂伸长率下降^[12]。从表2还可以看出,WSNBR的硬度随吸水树脂用量的增加而增大,这是因为吸水树脂作为刚性组分会减弱橡胶弹性,WSNBR的硬度随之增大^[13]。

在腈纶加入10份的条件下,不同吸水树脂用量对WSNBR吸水性能的影响如图2所示。

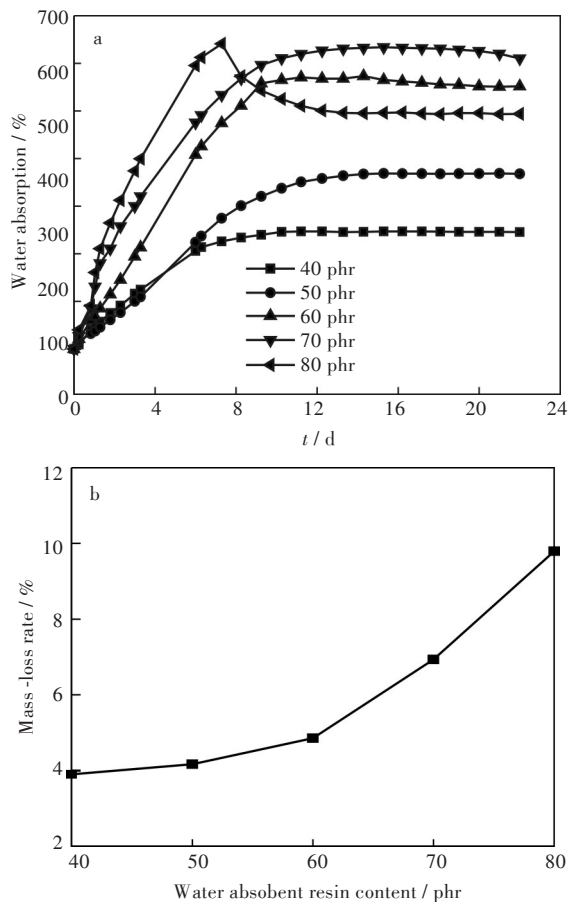


图2 吸水树脂用量对WSNBR(a)吸水率和(b)质量损失率的影响

Fig. 2 Effects of water-absorbent resin content on (a) water absorption and (b) mass-loss rate of WSNBR

从图2(a)可以看出,随着吸水树脂用量的增加,WSNBR吸水速率与平衡吸水率均增加。这是由于吸水树脂作为分散相,随着其用量增加到一临界值,会出现一条贯穿整个吸水膨胀体系的逾渗通道,共混体系发生逾渗转变^[14-17]。出现的逾渗通道会使水分子更易传递并向内部渗透,从而加快吸水速率,增大平衡吸水膨胀率。从图2(b)可以看出,随着吸水树脂用量的增加,质量损失率逐渐增大,但过量的吸水树脂加入,吸水树脂易从橡胶基体中析出,同时也会导致WSNBR拉伸强度、

断裂伸长率下降。为使制成的WSNBR具有优异的吸水性能与力学性能,必须保证橡胶具有较高的吸水率且质量损失率较小、力学性能较优良,因此综合考虑选取吸水树脂60份作为最优组。

2.3 WSNBR的SEM分析

图3(a)、图3(b)分别为添加10份腈纶和60份吸水树脂制备的WSNBR放大300倍、放大2000倍的断面形貌。从图3(a)中可以看出,断面处有扯断的纤维以及纤维被拔出的孔洞,表明腈纶在WSNBR中可起到承载应力的作用。从图3(a)中也可以看出吸水树脂团聚不明显,说明纤维的加入一定程度上改善了吸水树脂的分布,起到了增容作用。从图3(b)中可以观察到纤维表面有少量附胶,表明纤维与橡胶界面黏合较好。

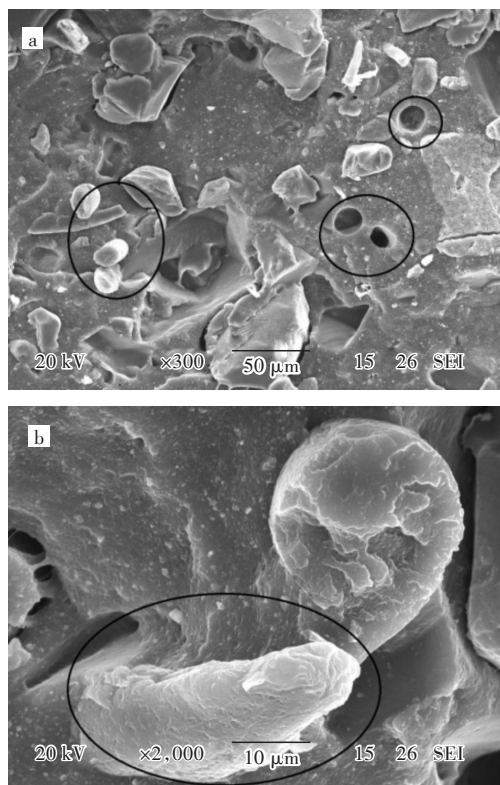


图3 不同放大倍数WSNBR断面的SEM图:
(a) 300倍;(b) 2000倍

Fig. 3 SEM images of fracture surface of WSNBR at magnification times (a) 300 and (b) 2000

3 结 语

本文用腈纶作为增强填料制备吸水膨胀丁腈橡胶,研究了腈纶和吸水树脂添加量对WSNBR力学性能与吸水性能的影响。结果表明,当腈纶为10份、吸水树脂为60份时,应力方向上拉伸强度与断裂伸长率分别为6.37 MPa和943.08%,垂直方向上拉伸强度与断裂伸长率分别为5.86 MPa和

715.29%,邵氏硬度为74 HA。虽然损失了一定的吸水膨胀率,但质量损失率降低至4.85%,比未加入腈纶试样时减少了52.31%,同时吸水达到饱和时间从21 d缩短至9 d。利用腈纶增强WSR不仅改善了其力学性能,而且吸水快速、质量损失小,使WSR应用更为广泛。

参考文献:

[1] 刘岚,向洁,罗远芳,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 高分子通报,2006(9):23-29.

[2] DEHBARI N, TAVAKOLI J, ZHAO J C, et al. Enhancing water swelling ability and mechanical properties of water-swella- ble rubber by PAA/SBS nanofiber mats[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (47): 44213-1-44213-7.

[3] DEHBARI N, TAVAKOLI J, ZHAO J C, et al. In situ formed internal water channels improving water swelling and mechanical properties of water swella- ble rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(9):44548-1-44548-6.

[4] NAKASON C, NAKARAMONTRI Y, KAESAMAN A, et al. Synthesis and characterization of water swella- ble natural rubber vulcanizates[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(5):1098-1110.

[5] ZHAO J C, DEHBARI N, HAN W, et al. Electrospun multi-scale hybrid nanofiber/net with enhanced water swelling ability in rubber composites[J]. Materials & Design, 2015, 86:14-21.

[6] 张飞,张玉红,潘珊珊,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2013,60(3):184-189.

[7] DEHBARI N, TANG Y H. Water swella- ble rubber composites: An update review from preparation to properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(46):42786-1-42786-11.

[8] CHOI S S, HA S H. Influence of the swelling temperature and acrylonitrile content of NBR on the water swelling behaviors of silica-filled NBR vulcanizates[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(2):167-170.

[9] WANG G J, LI M, CHEN X F. Effects of fillers on mechanical properties of a water-swella- ble rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72 (4): 577-584.

[10] 王妮,邵水源. 纤维加强型吸水膨胀橡胶的制备及性能研究[C]//中国化学会,中国机械工程学会,中国材料研究学会. 2010年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(下册). [出版地不祥]:[出版者不祥],2010:273-277.

[11] 李秀辉,吴江渝,杨鹏,等. 短纤维改性吸水膨胀橡胶的力学性能与吸水性能[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(4):48-51.

[12] 姚棋. 反应增容型丁腈吸水膨胀橡胶的制备及性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2015.

[13] 谢浩. 水解丁腈橡胶制备吸水膨胀橡胶的研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2014.

[14] 周爱军,杨鹏,刘长生,等. 改性组分对遇水膨胀橡胶吸水膨胀性能影响的逾渗理论分析[J]. 弹性体, 2008, 18(4):15-21.

[15] 熊卓越,张博媛,汪唯佳,等. 碳系导电填料混杂填充聚合物共混体系的导电逾渗模型[J]. 高等学校化学学报,2015,36(8):1641-1647.

[16] 高洋洋. 弹性体基复合材料中纳米填料分散聚集、聚合物界面行为及性能的分子动力学研究模拟[D]. 北京:北京化工大学,2016.

[17] 姜兆辉,李志迎,王婧,等. 纳米无机粒子/聚合物共混体系分散机理研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2):27-29, 170.

本文编辑:苗 变